

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОФІЗИКИ І РАДІАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

Дроздова Ганна Анатоліївна

УДК 538.9: 538.951; 538.93

**КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ
В ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ ВІСМУТ-СУРМА**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут»
Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Рогачова Олена Іванівна,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
МОН України, професор кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Фінкель Віталій Олександрович,
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»
НАН України, відділ чистих металів, металофізики і технології нових матеріалів,
начальник лабораторії фізичного матеріалознавства функціональних керамік

доктор фізико-математичних наук, професор
Кондратенко Валерій Володимирович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
МОН України, головний науковий співробітник кафедри фізики металів і
напівпровідників

Захист відбудеться «21» грудня 2009 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01 в Інституті електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61003, м. Харків, вул. Гамарника, 2, корпус У-3, НТУ «ХПІ», ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61024, м. Харків, вул. Гуданова, 13. **Відгук на автореферат дисертації надсилати на адресу: 61002, м. Харків, вул. Чернишевська, 28, а/с 8812.**

Автореферат розісланий «18» листопада 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01

Пойда А.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із основних методів керування властивостями матеріалів є утворення твердих розчинів. Добре відомий поділ твердих розчинів на розбавлені та концентровані і зазвичай вважається, що властивості під час переходу від розбавлених до концентрованих твердих розчинів змінюються неперервно. Між тим, можна чекати, що такий перехід буде супроводжуватися фазовими переходами (ФП) перколяційного типу та процесами самоорганізації, що повинно привести до немонотонного характеру концентраційних залежностей властивостей [1]. Це припущення було експериментально підтверджено для ряду напівпровідникових твердих розчинів [2], у яких в області малих концентрацій домішки (~ 0.5 – 1 ат.%) на залежностях властивість – склад спостерігалися аномалії. Становить інтерес переконатися у наявності цього ефекту у твердих розчинах будь-якого типу.

Немонотонного характеру концентраційних залежностей властивостей можна чекати і за присутністю у межах твердого розчину електронних ФП, до числа яких відноситься перехід у безщільний стан (БЩС) [3]. Різке зменшення ефективних мас і зростання рухливості носіїв заряду, що супроводжують цей перехід, визначають інтерес до нього з точки зору практичних застосувань, наприклад, у термоелектриці та оптоелектроніці [3]. При реалізації ФП у БЩС слід чекати появи особливостей на залежностях від складу не тільки електронних властивостей, але і властивостей (механічних, теплових і т.п.), що визначаються головним чином ґратковою підсистемою кристала, однак дослідження останніх практично відсутні.

Тверді розчини між напівметалами Bi і Sb - надзвичайно зручні об'єкти фізики твердого тіла для вивчення концентраційних ФП, бо характеризуються неперервною розчинністю у твердому стані і унікально високою чутливістю зонної структури до зміни зовнішніх параметрів. Відомо, що збільшення концентрації Sb до ~ 3 ат.% приводить до реалізації БЩС, а до ~ 7 ат.% Sb – переходу напівметал - напівпровідник [4]. У роботах Брандта М.Б. із співробітниками [5] перехід у БЩС спостерігався під час дії магнітного поля або тиску на напівпровідникові сплави, але дослідження цього переходу шляхом зміни складу практично відсутні, що пояснюється труднощами, які виникають внаслідок наявності перекриття зон у напівметалевому стані. Тверді розчини Bi-Sb у напівпровідниковій області (7-22 ат.% Sb) - перспективні матеріали для термоелектричних (ТЕ) охолоджувачів за температур нижче ~ 200 К [6]. Саме тому ці сплави досліджувались значно більше, ніж напівметалеві, хоча останнім відповідають максимальні значення термомагнітної ефективності. Слід також відмітити, що основна частина робіт по дослідженню твердих розчинів Bi-Sb присвячена вивченню властивостей монокристалів. Але більш низькі у порівнянні з монокристалами значення теплопровідності у поєднанні з більш високою механічною міцністю і технологічною простотою та економічністю приготування полікристалів відповідають вимогам до

термоелектричних матеріалів, і це привертає увагу до дослідження ТЕ властивостей твердих розчинів Bi–Sb у полікристалічному стані.

Все сказане визначило напрямок досліджень даної дисертаційної роботи, яка мала два аспекти. Фундаментальний аспект був пов'язаний із дослідженням на прикладі твердих розчинів Bi–Sb особливостей концентраційних фазових переходів у БЩС і переходів перколяційного типу від розбавлених твердих розчинів до домішкового континууму. Другий аспект роботи визначався одержанням нових відомостей про структуру і фізичні властивості твердих розчинів Bi–Sb у полікристалічному стані, важливих з точки зору практичних застосувань у термоелектричній енергетиці і криогениці.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відповідності із планом аспірантури та тематикою науково-дослідних робіт кафедри теоретичної та експериментальної фізики Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за темами: «Розробка фізичних основ керування властивостями кристалів і наноструктур для термоелектричних і фотоелектричних перетворювачів енергії» (2006-2008 рр., № д.р. 0106U001492), «Дослідження впливу перколяційних ефектів та процесів самоорганізації на термоелектричні властивості твердих розчинів і нанокомпозитів на основі напівпровідників IV-VI та вісмуту» (2009-2011 рр., № д.р. 0109U002399), «Керування термоелектричними властивостями кристалів і тонкоплівкових структур твердих розчинів вісмут-сурма» (2008–2009 рр., № д.р. 0108U008061, спільний матеріалознавчий проект «ДФФД України – ННФ США»).

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у виявленні і дослідженні особливостей концентраційних фазових переходів у полікристалічних твердих розчинах Bi–Sb шляхом вивчення залежностей кристалічної структури, механічних, акустичних, електрофізичних, гальваномагнітних і термоелектричних властивостей від складу твердого розчину.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- 1) Виготовити полікристали твердих розчинів Bi–Sb в інтервалі складів 0 – 20 ат.% Sb за різними технологічними режимами.
- 2) Дослідити мікроструктуру та кристалічну структуру, провести вимірювання мікротвердості за кімнатної температури усіх одержаних сплавів.
- 3) Дослідити акустичні властивості за кімнатної температури.
- 4) Дослідити магнітопольові залежності гальваномагнітних властивостей і встановити межу слабого магнітного поля в залежності від складу і температури.
- 5) Одержати температурні залежності електрофізичних, гальваномагнітних і термоелектричних властивостей в інтервалі температур 77 – 300 К.

б) Одержати залежності параметрів кристалічної ґратки (a, c), мікротвердості (H), поздовжньої швидкості (V_L) та лінійного коефіцієнта поглинання (α) ультразвуку, електропровідності (σ), коефіцієнта Холла (R_H), магнітоопору ($\Delta\rho/\rho = (\rho_B - \rho) / \rho$, де ρ і ρ_B - значення питомого опору у відсутності магнітного поля та у магнітному полі, відповідно), коефіцієнта Зеєбека (S) і термоелектричної потужності ($P = S^2 \cdot \sigma$) від складу твердих розчинів Bi–Sb.

7) Визначити вплив температури, магнітного поля і технології приготування зразків на характер концентраційних залежностей властивостей.

8) Розробити модель процесів, що мають місце в електронній і ґратковій підсистемах твердих розчинів Bi–Sb із збільшенням концентрації Sb.

Об'єкт дослідження – явища, які супроводжують концентраційні фазові переходи перколяційного типу і переходи у безщілинний стан в твердих розчинах.

Предмет дослідження – залежності структурних, механічних, акустичних, електрофізичних, гальваномагнітних, термоелектричних властивостей твердих розчинів Bi–Sb від вмісту сурми, температури і магнітного поля.

Методи дослідження. Для визначення хімічного складу та атестації структури виготовлених полікристалів Bi–Sb використовували методи електронно-зондового мікроаналізу (ЕЗМ), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), рентгенівського флуоресцентного аналізу (РФА) та рентгенівської дифрактометрії; дослідження мікроструктури проводили на оптичному мікроскопі МІМ-7. Для вивчення властивостей використовували методи вимірювання мікротвердості, поздовжньої швидкості та лінійного коефіцієнта поглинання ультразвуку, електропровідності, магнітоопору, коефіцієнта Холла та коефіцієнта Зеєбека.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше в твердих розчинах Bi–Sb на залежностях властивостей від складу в інтервалі концентрацій 2.5 – 3.5 ат.% Sb спостережено аномальне зростання електропровідності, магнітоопору, рухливості носіїв заряду, коефіцієнта поглинання ультразвуку та параметра кристалічної ґратки, зменшення величини коефіцієнта Зеєбека, ширини дифракційних ліній, поздовжньої швидкості ультразвуку та критичного магнітного поля, що розділяє області слабких і сильних магнітних полів, зміну характеру залежності мікротвердості від складу і від величини навантаження на індентор. Виявлені концентраційні аномалії властивостей розглядаються, як прояв критичних явищ, які супроводжують електронний фазовий перехід у БЦС. Висловлено припущення, що перехід у безщілинний стан супроводжується процесами упорядкування домішкових атомів сурми.

2. Вперше для твердих розчинів Bi–Sb в інтервалі 0.5 – 1.5 ат.% Sb на ізотермах механічних, акустичних, електрофізичних, гальваномагнітних і термоелектричних властивостей спостережено

аномалії, наявність яких пов'язується з концентраційними фазовими переходами перколяційного типу, які супроводжують перехід від розбавлених до концентрованих твердих розчинів.

3. Шляхом дослідження концентраційних залежностей кінетичних властивостей підтверджено наявність ФП напівметал – напівпровідник в інтервалі складів 6 – 8 ат.% Sb, який супроводжується зростанням коефіцієнта Зеєбека, електропровідності, магнітоопору і рухливості носіїв заряду, а також різким зменшенням величини критичного магнітного поля.

4. Встановлено, що концентраційні інтервали твердого розчину Bi–Sb, за яких спостерігаються особливі ділянки на залежностях властивостей від складу, практично співпадають для електронних і структурно чутливих властивостей і не залежать від температури (77 – 300 K), магнітного поля (0.1 – 1.0 Тл) і технології виготовлення зразків (литі та пресовані).

5. У напівметалевій області твердих розчинів Bi–Sb спостережено різке зростання ТЕ потужності в межах концентрацій 2.5 – 3.5 ат.% Sb, що відповідають ФП у безщільний стан. Максимальні значення $P \cong (120 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К²) за температури 100 K досягаються після відпалу литих полікристалів впродовж 1200 годин.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Результати роботи можуть бути використані для контрольованої зміни властивостей твердих розчинів Bi–Sb з метою одержання матеріалів із оптимальними електрофізичними, гальваноманітними, термоелектричними і механічними характеристиками для практичного використання у твердотільних низькотемпературних охолоджувачах.

2. Наявність концентраційних аномалій властивостей в області малого вмісту домішки слід приймати до уваги під час розробки та прогнозування параметрів нових матеріалів на основі, як вісмуту, так і інших елементів або сполук.

3. Одержані відомості про максимальні значення ТЕ потужності в межах концентрацій, що відповідають ФП у БЦС, можуть бути використані при створенні матеріалів для гальванотермомагнітних охолоджувачів Нернста – Еттінгсгаузена.

4. Одержані результати мають фундаментальне значення з точки зору розвитку наукових уявлень в галузі фізики твердих розчинів і фізики фазових переходів.

Особистий внесок здобувача полягає у безпосередній участі у виборі теми дисертаційної роботи та постановці задач, які були вирішені в дисертації. Особисто здобувачем розроблено режими синтезу, пресування і термічної обробки та виготовлено зразки литих та пресованих полікристалів твердих розчинів Bi–Sb із різним вмістом сурми при різних термічних обробках; проведено вимірювання мікротвердості, електропровідності, магнітоопору, коефіцієнта Холла та коефіцієнта Зеєбека в залежності від складу, температури, магнітного поля, а також обробку та аналіз експериментальних даних. Атестацію структури виготовлених зразків проведено

співробітниками кафедри фізики металів і напівпровідників НТУ «ХПІ» МОН України к.ф.-м.н., с.н.с. Пінегиним В.І. (рентгенівська дифрактометрія) і к.ф.-м.н., с.н.с. Фоміною Л.П. (РФА) та співробітниками НТК «Інститут монокристалів» НАН України н.с. Матейченком П.В. (ЕЗМ) та к.ф.-м.н., с.н.с. Добротворською М.В. (РФЕС). Дослідження акустичних властивостей проведено співробітниками ННЦ «ХФТІ» НАН України, к.ф.-м.н., пров.н.с. Булатовим О.С. та м.н.с. Корнійцем А.В.

Обговорення, аналіз одержаних експериментальних результатів та підготовка матеріалів [1-30] до друку проведено дисертантом спільно з науковим керівником дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях: (1) Міжнародна науково-практична конференція “MicroCAD-2004”, м. Харків, Україна, 2004; (2) Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2004”, м. Львів, Україна, 2004; (3) III Міжнародна конференція “Crystal Materials’2005” (ICSM’2005), м. Харків, Україна, 2005; (4) V Міжнародна школа-конференція “Актуальні проблеми фізики напівпровідників”, м. Дрогобич, Україна, 2005; (5) 3rd International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005) and 9th International Conference On Advanced Materials (ICAM 2005), Singapore, 2005; (6) Міжнародна конференція “Современное материаловедение: достижения и проблемы” (MMS-2005), м. Київ, Україна, 2005; (7) 2-ий Міжнародний симпозиум “Point Defect and Nonstoichiometry (ISPN-2005)”, Taiwan, 2005; (8) 7-а Міжнародна конференція “Фізичні явища в твердих тілах”, м. Харків, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна, 2005; (9) 25-а Міжнародна конференція з термоелектрики (“ICT-2006”) Wien, Austria, 2006; (10) 3 Міжнародна конференція “On materials science and condensed matter physics”, (“MSCMP-2006”), Chisinau, Moldova, 2006; (11) X Межгосударственный семинар “Термоэлектрики и их применение”, г. Санкт-Петербург, Россия, Физико-технический институт им. Иоффе, 2006; (12) 8 Міжнародна міждисциплінарна науково-практична школа-конференція “Сучасні проблеми науки та освіти”, м. Алушта, Україна, 2007; (13) XV Міжнародна науково-практична конференція (“MicroCAD-2007”), м. Харків, Україна, 2007; (14) Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА-2007”, м. Львів, Україна, 2007; (15) III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників “УНКФП-3”, м. Одеса, Україна, 2007; (16) III Міжнародна науково-практична конференція “МЕТП-3”, м. Кременчук, Україна, 2008; (17) Міжнародна науково-практична конференція “MicroCAD-2008”, м. Харків, Україна, 2008; (18) 15th International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices, Natal, Brazil, 2008; (19) 3rd International Conference on Physics of Electronic Materials, Kaluga, Russia, 2008; (20) XVII Міжнародна науково-практична конференція “MicroCAD-2009”, м. Харків, Україна, 2009; (21) International Conference “Thermoelectric Transport: Progress in first principles and other approaches and interplay with

experiment”, Lausanne, Switzerland, 2009; (22) 28th International Conference on Thermoelectrics and 7 European Conference on Thermoelectrics, Freiburg, Germany, 2009. На 17 з них автор дисертації доповідала особисто.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 30 друкованих робіт, серед них: 10 статей – у фахових наукових виданнях, 3 статті – у збірниках наукових праць міжнародних конференцій та 17 тез доповідей – у збірниках тез міжнародних конференцій. Список робіт надається наприкінці автореферату.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 197 сторінках, складається із вступу, шести розділів, загальних висновків і списку використаних джерел із 235 найменувань вітчизняних та закордонних авторів, містить 83 рисунки та 15 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації та проведених досліджень, їх зв'язок з науковими програмами і темами досліджень, які виконувались на кафедрі теоретичної та експериментальної фізики НТУ «ХПІ» МОН України. Сформульовано мету і задачі роботи, відображено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів. Наведено відомості про публікації та апробацію результатів досліджень.

У першому розділі «Літературний огляд» наведено основні відомості про структуру та фізичні властивості Bi , Sb і твердих розчинів Bi-Sb . Розглянуто характер зміни енергетичного спектру та кінетичних властивостей із збільшенням концентрації Sb , температури та магнітного поля. Виділено роботи, в яких вивчалися концентраційні залежності фізичних властивостей твердих розчинів Bi-Sb , а також роботи, в яких досліджувалися полікристали Bi-Sb . Перший розділ вміщує також загальні відомості про фазові переходи та критичні явища, проведено аналогію між флуктуаційною теорією ФП II роду і теорією перколяції.

Детальний аналіз попередніх робіт дав можливість відокремити питання, які не були розв'язані і потребують нових досліджень. Виявилось, що основна частина робіт присвячена дослідженню сплавів з напівпровідникової області концентрацій (7 – 22 ат.% Sb). Практично відсутні роботи, в яких проведено ретельне дослідження концентраційних залежностей властивостей у напівметалевій області твердих розчинів Bi-Sb і спостережено особливості, що свідчать про перехід у БЩС. Між тим, саме цій області складів відповідають сплави з найбільшою термомагнітною ефективністю. Немає відомостей про ФП перколяційного типу від розбавлених до концентрованих твердих розчинів. Бракує досліджень структурних, механічних та акустичних властивостей в залежності від вмісту Sb , немає систематичних досліджень впливу магнітного поля на гальваномагнітні властивості полікристалічних твердих розчинів Bi-Sb . Нерідко дані, що є в літературі, мають суперечливий характер (наприклад, дані про концентраційну залежність

параметра елементарної ґратки, пружні властивості, мікротвердість та інші). Не існує комплексного підходу, коли дослідження електронних властивостей доповнюються вивченням характеристик, які визначаються ґратковою підсистемою кристала.

Відзначено, що на цей час основні відомості стосовно кінетичних властивостей твердих розчинів Bi–Sb наведено для монокристалів, декілька робіт – для пресованих зразків, одержаних здрібнюванням монокристалів. Оскільки практичне застосування монокристалів Bi–Sb ускладнене їх крихкістю, малим механічним опором та складністю приготування, виникає необхідність до використання для термоелектричних цілей твердих розчинів Bi–Sb у полікристалічному стані. Це в свою чергу потребує проведення всебічних досліджень полікристалів Bi–Sb.

Наприкінці глави формулюються мета та основні задачі роботи.

У другому розділі «Методика експерименту» описано розроблені режими синтезу, пресування та термічної обробки полікристалів Bi–Sb і методики проведення експериментальних досліджень.

Полікристали твердих розчинів Bi–Sb в інтервалах концентрацій сурми 0 – 20 ат.% (1 серія) і 0 – 10 ат.% (2 – 4 серії) з кроком по концентрації сурми від 0.1 до 0.5 ат.% одержували із високочистих напівметалів Bi і Sb методом синтезу у вакуумованих кварцових ампулах за температури (1020 ± 5) К із подальшим охолодженням розплавів на повітрі. Чотири серії зразків було виготовлено наступними методами: 1) після охолодження на повітрі зразки відпалювали за температури (520 ± 5) К впродовж 200 годин (T1); 2) після охолодження на повітрі зразки відпалювали за температури (520 ± 5) К впродовж 1200 годин (T2); 3) одержані після T2 полікристалічні зразки подрібнювали в агатовій ступі і пресували під тиском $P = 400$ МПа за кімнатної температури (T3); 4) одержані після T3 холодно пресовані зразки відпалювали за температури (520 ± 5) К впродовж 250 годин (T4). Синтез або пресування кожної окремої серії проводили одночасно для усіх сплавів, що забезпечувало ідентичність умов їх приготування.

Хімічний склад кожного зразка контролювали за допомогою ЕЗМ на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV з системою енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350, РФЕС на спектрометрі XPS-800 Kratos та РФА на спектрометрі «СПРУТ». Точність визначення хімічного складу зразків дорівнювала $\approx 1 - 5$ відн. %. Прецизійне визначення параметрів кристалічної ґратки a і c проводили при зйомці на дифрактометрі ДРОН-2.0 у фільтрованому випромінюванні мідного аноду з точністю $\Delta a = \pm 2 \cdot 10^{-5}$ нм і $\Delta c = \pm 4 \cdot 10^{-4}$ нм. Мікроструктуру кристалів Bi–Sb досліджували на оптичному мікроскопі МІМ-7 після хімічного травлення в 9%-ому розчині HNO_3 у спирті впродовж 5 секунд. Контроль ступеня однорідності за хімічним складом зразків проводили методом ЕЗМ, як у режимі сканування по площі поверхні зразків $\sim (10 \times 10)$ мм², так і у режимі зондування по точкам уздовж лінії з кроком 0.25 мм.

Мікротвердість вимірювали за кімнатної температури на приладі ПМТ-3 в інтервалі навантаження на індентор 0.01 – 0.49 N. Значення H для кожного зразка визначали шляхом статистичної обробки результатів не менш 30 вимірювань, при цьому відносна середньоквадратична флуктуація не перевищувала 2-3 %.

Вимірювання S , σ , $\Delta\rho/\rho$ і R_H проводили в інтервалі температур 77 – 300 K. Для дослідження σ , R_H та $\Delta\rho/\rho$ використовували зразки у формі паралелепіпедів із розмірами $(2 \times 3 \times 10)$ мм³. Коефіцієнт Зеєбека вимірювали компенсаційним методом відносно мідних електродів при градієнті температури 3 – 4 K, а σ і R_H – методом постійного магнітного поля та струму. Похибка визначення S , σ і R_H не перевищувала ± 5 %. Холлівську рухливість носіїв заряду розраховували, як $\mu_H = R_H \sigma$. Дослідження впливу магнітного поля на R_H та $\Delta\rho/\rho$ проводили в інтервалі магнітної індукції $B = 0.01 – 1.0$ Тл. Магнітне поле створювали за допомогою електромагніта ФЛ-1. Величину та однорідність магнітного поля виміряли за допомогою вимірювача магнітної індукції Ш 1-7 і мілітесламетра ТП2-2У.

Дослідження поздовжньої швидкості та лінійного коефіцієнта поглинання ультразвуку проводили імпульсним методом із застосуванням частотно-компенсованого акустичного моста. Поздовжні акустичні хвилі в кристалах Bi–Sb створювали за допомогою п'єзоелектричного датчика з частотою 50 МГц, виконаного на основі монокристала LiNbO₃. Точність вимірювань відносних змінень α і V_L складала $\sim 10^{-3}$ і $\sim 5 \cdot 10^{-6}$, відповідно.

У третьому розділі «Дослідження структури і механічних властивостей полікристалічних твердих Bi–Sb» наведено результати досліджень мікроструктури, кристалічної структури, мікротвердості та акустичних властивостей полікристалів твердих розчинів Bi–Sb.

Згідно до результатів мікроструктурного аналізу усі виготовлені полікристалічні зразки Bi–Sb були однофазними. Середній розмір зерна у литих полікристалах після відпалу впродовж 200 годин складав ≈ 150 мкм, а після відпалу впродовж 1200 годин розмір зерна збільшувався майже у два рази ($d \approx 300$ мкм). Розмір зерен зразків після пресування складав $d \approx 40$ мкм. Відпал пресованих зразків впродовж 250 годин зумовлював зростання розміру зерен до $d \approx 60$ мкм.

Однофазність досліджуваних полікристалів підтверджувалася результатами рентгенодифракційних досліджень (**п. 3.1**). Було встановлено, що додавання Sb до ~ 2.5 ат.% зумовлює практично лінійне, у відповідності до правила Vegarda, зменшення параметрів кристалічної ґратки a і c , а, в інтервалі 2.5 – 3.5 ат.% Sb спостерігається аномальне зростання a і c , яке супроводжується зменшенням ширини дифракційних ліній. Наявність структурних аномалій поблизу ~ 2.5 ат.% Sb природно пов'язати з існуванням ФП у БЩС. Припускається, що фазовий перехід у БЩС може супроводжуватися процесами упорядкування атомів Sb, що погоджується із звуженням дифракційних ліній в цьому інтервалі складів.

Дослідження H показали, що для Ві та твердих розчинів Ві–Sb в інтервалі навантаження на індентор $P = 0.01 - 0.15$ N має місце масштабний ефект – спостерігається залежність H від P (п. 3.2). Але, починаючи з ~ 2.5 ат.% Sb, характер залежностей $H(P)$ змінювався: для кристалів із вмістом Sb ≤ 2.5 ат.% мікротвердість знижувалася при зростанні P , а із вмістом Sb ≥ 2.5 ат.% – зростала. На залежностях $H(P)$ для кристалів Ві та твердих розчинів Ві–Sb із вмістом Sb ≤ 2.5 ат.% в інтервалі $P \cong 0.05 - 0.15$ N було виявлено цікавий ефект – наявність осциляцій, які свідчили про існування пластичних нестабільностей, про якісні зміни у мікромеханізмах пластичної деформації та у дефектній структурі кристалів під час зростання навантаження на індентор. Характерною особливістю залежностей $H(P)$ для сплавів Ві–Sb в інтервалі концентрацій 2.5 – 20 ат.% Sb була присутність аномальної ділянки зниження H на ~ 20 % в інтервалі $P \cong 0.05 - 0.15$ N, що свідчило про існування області знеміцнення в даному інтервалі навантажень. Одержані результати інтерпретовано в рамках дислокаційних уявлень з урахуванням можливості утворення та зміни розміру дислокаційних ансамблів під час збільшення навантаження на індентор, а також можливості процесів упорядкування дефектів.

Вимірювання мікротвердості зразків із різною концентрацією сурми відбувалося за навантаженням 0.39 N, в області незалежності H від P . Було встановлено, що введення Sb зумовлює значне зростання мікротвердості, що пов'язується із пружною взаємодією полів дислокацій та домішкових атомів Sb. Проте, залежність H від концентрації Sb для кристалів твердих розчинів Ві–Sb мала виразно немонотонний характер (рис. 1,а): в інтервалах концентрацій 0.5 – 1.5; 2.5 – 3.5, 4 – 6 і 7 – 9 ат.% Sb спостерігалися ділянки, коли H практично не змінювалася. Така поведінка H свідчила про часткове зняття напруги для цих інтервалів концентрацій Sb, що може бути обумовлено відхиленням від хаотичності в розподілі атомів домішки і матриці та можливими процесами упорядкування атомів Sb.

У п. 3.3 представлено результати досліджень акустичних властивостей твердих розчинів Ві–Sb (рис. 1,б). В результаті проведених ультразвукових вимірювань було знайдено аномальне зростання лінійного коефіцієнта поглинання ультразвуку та зниження поздовжньої швидкості ультразвуку для сплавів із вмістом ≈ 1.5 ат. % Sb, та ≈ 3.0 ат. % Sb, що свідчило про якісні зміни в електронній та гратковій підсистемах кристалів Ві–Sb із збільшенням концентрації Sb. Одержані результати інтерпретовано, як прояв критичних явищ, які супроводжують концентраційні ФП перколяційного типу від розбавлених до концентрованих твердих розчинів та перехід у БЦС із збільшенням концентрації сурми.

У четвертому розділі «Дослідження гальваномагнітних властивостей полікристалічних твердих розчинів Ві–Sb» наведено результати досліджень електрофізичних і гальваномагнітних властивостей полікристалів твердих розчинів Ві–Sb в залежності від температури ($T = 77 - 300$ K), складу (0 – 20 ат.%) та магнітного поля ($B = 0.01 - 1$ Тл).

Рис. 1. Залежності мікротвердості H (а) та акустичних властивостей (б): поздовжньої швидкості ультразвуку V_L (крива 1) і лінійного коефіцієнта поглинання ультразвуку α (крива 2) від вмісту Sb для твердих розчинів Bi-Sb за $T = 300$ К.

Було встановлено, що усі одержані полікристали твердих розчинів Bi-Sb мали електронний тип провідності.

Оскільки Bi та тверді розчини Bi-Sb мають високу рухливість носіїв заряду, величина критичного магнітного поля B_C , що розділяє області слабого та сильного магнітних полів, зміщується в область досить малих магнітних полів. Тому для правильної інтерпретації результатів гальваноманітних вимірювань для полікристалічних сплавів Bi-Sb необхідно враховувати характер залежностей $R_H(B)$ і $\Delta\rho/\rho(B)$ та знати величину B_C .

У п. 4.1 представлено результати досліджень R_H і $\Delta\rho/\rho$ полікристалів Bi-Sb в інтервалі магнітних полів 0.01 – 1 Тл (рис. 2, а). На основі одержаних магнітопольових залежностей було визначено величини критичних магнітних полів, що складалі $\approx 0.1-0.2$ Тл за температури 300 К та ≈ 0.05 Тл за температури 77 К і були помітно більшими, ніж для монокристалів Bi-Sb, що природно пов'язати із зменшенням рухливості носіїв заряду під час переходу від моно- до полікристалів. Було встановлено, що при наближенні до складів із вмістом сурми ~ 3 та ~ 7 ат.% величина B_C помітно зменшувалася (рис. 2, б), що узгоджувалося з наявністю максимумів на концентраційних залежностях рухливості носіїв заряду при цих складах (див. п. 4.3) і свідчило про існування фазового переходу у БЦС та фазового переходу напівметал – напівпровідник.

На основі одержаних температурних залежностей (п. 4.2) було встановлено, що характер залежностей $\sigma(T)$ закономірно змінюється із збільшенням вмісту Sb: спостерігається поступовий перехід твердих розчинів Bi-Sb від напівметалевої до напівпровідникової провідності і для твердих розчинів із концентрацією Sb ≥ 6 ат.% в інтервалі $T = 77 - 120$ К залежність $\sigma(T)$ набуває напівпровідникового характеру. Рухливість носіїв заряду твердих розчинів Bi-Sb в інтервалі температур 77 – 300 К

Рис. 2. Залежності коефіцієнта Холла R_H від величини магнітного поля B (а) (поруч з кривими зазначено концентрацію Sb в ат.%) та величини критичного магнітного поля B_C від вмісту Sb (б) для твердих розчинів Bi-Sb за температури 300 К.

знижується за степеневим законом $\mu \sim T^{-\beta}$, де величина степеневого коефіцієнта β змінюється в залежності від складу 0 – 20 ат.% Sb в межах $\beta = 2.5 - 1.5$. Порівняння одержаних результатів з

наявними літературними даними для монокристалів Bi–Sb дозволило зробити висновок, що характер температурних залежностей електрофізичних і гальваномагнітних властивостей якісно не змінюється під час переходу від моно- до полікристалів, а отже не змінюється характер перебудови енергетичного спектру полікристалів твердих розчинів Bi–Sb.

У п. 4.3 представлено залежності електрофізичних і гальваномагнітних властивостей від вмісту Sb за різних температур (рис. 3). За даними цих досліджень встановлено, що ізотерми σ , $\Delta\rho/\rho$, R_H і μ_H мають чітко виражений немонотонний характер: в інтервалах концентрацій 0.5 – 1.5, 2.5 – 3.5 і 6 – 8 ат. % Sb, визначаються різкі зростання електропровідності, магнітоопору, коефіцієнта Холла та рухливості носіїв заряду. Аномальні зростання σ , $\Delta\rho/\rho$, R_H і μ_H інтерпретовано як прояв критичних явищ, які супроводжують концентраційні ФП від розбавлених твердих розчинів до концентрованих, переходу у БЩС і переходу напівметал – напівпровідник, відповідно до зазначених інтервалів концентрацій Sb.

Дослідження залежностей гальваномагнітних властивостей в сильному та слабкому магнітних полях дали змогу встановити, що величина магнітного поля не впливає на факт існування і характер прояву аномалій на залежностях коефіцієнта Холла і магнітоопору від вмісту твердих розчинів Bi–Sb за різних температур, загальний характер ізотерм R_H і $\Delta\rho/\rho$ зберігається під час переходу від слабого магнітного поля $B \leq 0.05$ Тл до сильного магнітного поля $B = 1$ Тл.

У п'ятому розділі «Дослідження термоелектричних властивостей полікристалічних твердих розчинів Bi–Sb» наведено результати досліджень термоелектричних властивостей полікристалів твердих розчинів Bi–Sb в залежності

Рис. 3. Ізотерми коефіцієнта Холла R_H (1), холлівської рухливості носіїв заряду μ_H (2) і магнітоопору $\Delta\rho/\rho$ (4) для полікристалів Bi–Sb серії T1 за температур 77 К (а) і 300 К (б).

від температури ($T = 77 - 300$ К), складу (0 – 20 ат.%) та магнітного поля ($B = 1$ Тл).

Було встановлено, що характер температурних залежностей коефіцієнта Зеебека (п. 5.1) закономірно змінюється під час збільшення вмісту Sb і для твердих розчинів із концентрацією ≥ 6 ат.% Sb було виявлено зниження S із зростанням температури. Спостережувана зміна характеру залежностей $S(T)$ узгоджується з результатами досліджень залежностей $\sigma(T)$, представлених у п. 4.2, і пов'язується з поступовим переходом твердих розчинів Bi–Sb від напівметалевої до напівпровідникової провідності.

На підставі одержаних температурних залежностей коефіцієнта Зеебека та електропровідності було розраховано термоелектричну потужність сплавів, як $P = S^2\sigma$, та побудовано ізотерми S та P за різних температур (п. 5.2). Було встановлено, що ізотерми

термоелектричних властивостей (S і P) твердих розчинів Bi–Sb мають чітко виражений немонотонний характер, який добре узгоджується з характером ізотерм гальваномагнітних, механічних та акустичних властивостей та підтверджує наявність концентраційних фазових переходів під час збільшення концентрації сурми. Змінювання температури від 77 К до 300 К та навіть сильне магнітне поле ($B = 1$ Тл) не впливали на характер концентраційних залежностей S і P .

Максимальні значення термоелектричної добротності ($Z \approx 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), які було розраховано, як $Z = S^2 \sigma / \lambda$, із використанням наявних в літературі значень теплопровідності (λ) монокристалів твердих розчинів Bi–Sb, встановлено для сплавів із вмістом ~ 9 ат. % Sb за температури 100 К. Одержані значення P і Z практично відповідали значенням для монокристалів у напрямку, перпендикулярному до тригональної вісі. З огляду на те, що наявність границь зерен, яка приводить до додаткового розсіювання фононів, зазвичай викликає зниження теплопровідності, можна очікувати, що реальні значення Z полікристалічних твердих розчинів Bi–Sb, будуть вищими за розраховані та будуть залежати від розміру зерен та інших характеристик структури полікристалів. Тому зміна реальної структури полікристалічних зразків – один з можливих шляхів оптимізації їх термоелектричних властивостей. Крім того, було з'ясовано, що для ізотерм Z також зберігається немонотонний характер, який повністю повторює характер ізотерм гальваномагнітних і термоелектричних властивостей.

У п. 5.3 показано, що значення коефіцієнта Зеєбека і термоелектричної потужності помітно підвищуються у магнітному полі $B = 1$ Тл. Наприклад, максимальні значення S за температури 100 К для твердих розчинів Bi–Sb, відпалених впродовж 200 годин, складають $S \approx 120$ мкВ/К у відсутності магнітного поля та $S \approx 140$ мкВ/К – у магнітному полі $B = 1$ Тл.

Шостий розділ «Дослідження впливу технології виготовлення зразків на структуру і властивості твердих розчинів Bi–Sb» присвячено дослідженням впливу технології виготовлення полікристалічних зразків Bi–Sb (литі або пресовані) та термічної обробки (часу відпалу) на структуру, механічні, електрофізичні, гальваномагнітні і термоелектричні властивості.

Встановлено, що час відпалу литих кристалів Bi–Sb – 200 або 1200 годин, що приводить до збільшення розміру зерен майже у два рази, а також перехід від литих до пресованих зразків практично не впливають на значення H та S . Перехід від литих до пресованих зразків помітно знижує значення рухливості носіїв заряду, електропровідності, ТЕ потужності та ТЕ добротності. Відпал пресованих зразків впродовж 250 годин підвищує значення вказаних параметрів, які все одно залишаються меншими у порівнянні до литих кристалів.

Максимальні значення термоелектричної потужності для твердих розчинів Bi–Sb в інтервалі концентрацій 0 – 10 ат.% Sb відповідають сплавам із вмістом ~ 3 і ~ 9 ат. % Sb за температури 100 К і складають $P \cong (90 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$ для литих кристалів, відпалених впродовж 200 годин, і ($P \cong (120 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$) для литих кристалів, відпалених впродовж 1200 годин.

На основі одержаних результатів встановлено, що загальний характер залежностей механічних, електрофізичних, гальваномагнітних і термоелектричних властивостей від вмісту Sb не змінюється, як під час підвищення часу відпалу від 200 до 1200 годин, так і під час переходу від литих до пресованих кристалів (рис. 4).

Рис. 4. Ізотерми електропровідності σ (а), коефіцієнта Зеебека S (б) та мікротвердості H (в) за температури 300 К після різних методів виготовлення полікристалічних зразків Bi–Sb: 1 – T1; 2 – T2; 3 – T3; 4 – T4.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В результаті проведених комплексних досліджень полікристалічних твердих розчинів Bi–Sb в інтервалі концентрацій 0 – 20 ат.% Sb встановлено залежності параметрів кристалічної ґратки, мікротвердості, акустичних, електрофізичних, гальваномагнітних і термоелектричних властивостей від складу, температури, магнітного поля і технології виготовлення кристалів. Вперше спостережено немонотонний характер ізотерм фізичних властивостей, який свідчить про існування концентраційних фазових переходів.

Аналіз одержаних результатів дозволяє зробити наступні висновки.

1. Для твердих розчинів Bi–Sb у напівметалевій області концентрацій із зростанням вмісту Sb в інтервалі 2.5 – 3.5 ат.% вперше спостережено різке зростання електропровідності, магнітоопору та рухливості носіїв заряду, а також зменшення коефіцієнта Зеебека. Виявлені концентраційні аномалії кінетичних властивостей розглядаються як прояв критичних явищ, які супроводжують електронний ФП у безщільний стан. Встановлено різке зростання ТЕ потужності для сплавів із вмістом Sb \sim 3.0 ат.% , яке відповідає фазовому переходу у БЦС.

2. Для сплавів із вмістом Sb \sim 2.5 ат.% виявлено аномальне збільшення параметрів кристалічної ґратки і зменшення ширини дифракційних ліній; збільшення коефіцієнта поглинання і зниження поздовжньої швидкості ультразвуку, зміна характеру залежності мікротвердості від складу і від величини навантаження на індендор. Існування зазначених аномалій структурно чутливих властивостей пов'язується з наявністю ФП у БЦС та вказує на можливість прояву колективних ефектів у ґратковій підсистемі кристала, на процеси упорядкування атомів Sb.

3. Для твердих розчинів Bi–Sb у напівметалевій області концентрацій в інтервалі 0.5 – 1.5 ат.% Sb на ізотермах механічних, акустичних, електрофізичних, гальваномагнітних і термоелектричних властивостей знайдено концентраційні аномалії, які раніше спостерігалися для напівпровідникових твердих розчинів. Виявлені аномалії пов'язуються з критичними явищами, які супроводжують ФП перколяційного типу від розбавлених до концентрованих твердих розчинів.

Припускається, що після утворення в кристалі перколяційних каналів процес взаємодії атомів домішки набуває колективного характеру, полегшуючи рух дислокацій, електронів та фононів. Наявність аномалій в напівметалевих твердих розчинах підтверджує універсальний характер цих явищ для твердих розчинів будь-якого типу.

4. Шляхом дослідження концентраційних залежностей кінетичних властивостей підтверджено наявність ФП напівметал – напівпровідник в концентраційному інтервалі 6 – 8 ат.% Sb, який супроводжується зростанням коефіцієнта Зеєбека, електропровідності, магнітоопору, рухливості носіїв заряду та коефіцієнта Холла.

5. Встановлено, що положення особливих точок на ізотермах електронних і структурно чутливих властивостей співпадають, що є безперечним доказом зв'язку електронної і ґраткової підсистем кристала. Показано, що термічна обробка (час відпалу), технологія виготовлення зразків (литі або пресовані кристали), температура ($T = 77$ К і $T = 300$ К) і навіть магнітне поле ($B = 0.01 - 1$ Тл), – усі ці фактори не впливають не тільки на загальний характер залежностей властивість-склад, але й на факт наявності концентраційних аномалій властивостей в інтервалах 0.5 – 1.5 ат.% Sb, 2.5 – 3.5 ат.% Sb та 6 – 8 ат.% Sb.

6. На основі досліджень магнітопольових залежностей R_H і $\Delta\rho/\rho$ для полікристалів Bi–Sb в інтервалі концентрацій 0 – 15 ат.% Sb встановлено величину критичного магнітного поля B_C , що розділяє області слабких і сильних магнітних полів: величина B_C складає $\approx 0.1 - 0.2$ Тл за температури 300 К і ≈ 0.05 Тл за температури 77 К. Показано, що перехід від моно- до полікристалів Bi–Sb приводить до збільшення величини B_C , що добре узгоджується з більш низькою рухливістю носіїв заряду в полікристалах у порівнянні з монокристалами. Для сплавів Bi–Sb із вмістом сурми ~ 3 ат.% і ~ 7 ат.% спостерігається різке зменшення B_C , що підтверджує наявність ФП у БЩС і ФП напівметал – напівпровідник, відповідно. Встановлено, що для сплавів із вмістом ~ 3 ат.% Sb при $B > B_C$ і $T = 77$ К коефіцієнт Холла збільшується при зростанні B , що свідчить про зменшення концентрації носіїв заряду із магнітним полем під час переходу у безщільний стан.

7. Виявлено, що усі одержані полікристали твердих розчинів Bi–Sb мають n -тип провідності. На основі вивчення температурних залежностей електрофізичних, гальваномагнітних і термоелектричних властивостей встановлено, що характер залежностей зазначених властивостей закономірно змінюється із збільшенням концентрації сурми в результаті поступового переходу від напівметалевої до напівпровідникової провідності, що узгоджується з результатами для монокристалів твердих розчинів Bi–Sb, наявних в літературі.

8. Показано, що перехід від литих до пресованих кристалів Bi–Sb помітно знижує значення рухливості носіїв заряду, електропровідності, ТЕ потужності і ТЕ добротності. Відпал пресованих зразків впродовж 250 годин підвищує значення зазначених параметрів, які все одно залишаються

більш низькими у порівнянні до литих кристалів. Максимальні значення $P \cong (120 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К²) в інтервалі концентрацій 0 – 10 ат.% Sb визначено для литих кристалів, відпалених впродовж 1200 годин, із вмістом Sb \approx 3 ат.% і \approx 9 ат.% за температури 100 К.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Rogacheva E.I. Critical Phenomena in heavily-doped semiconducting compounds / E.I. Rogacheva // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – V.32, Suppl. 32-3. – P. 775 – 777.
2. Rogacheva E.I. Percolation effects and thermoelectric materials science / E.I. Rogacheva // Journal of Thermoelectricity. – 2007. – №2. – P. 61 – 72.
3. Абрикосов А.А. Новые состояния вещества / А.А. Абрикосов, Н.Б. Брандт // Вестник АН СССР. – 1973. – 2. – С. 3 – 13.
4. Брандт Н.Б. Исследование бесщелевого состояния, индуцированного магнитным полем в сплавах висмут-сурьма / Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов, В.Г. Караваяев // ЖЭТФ. – 1976. – Т.70, Вып.6. – С. 2296 – 2317.
5. Brandt N.B. Investigation of the gapless state in bismuth-antimony alloys / N.B. Brandt, Ya.G. Ponomarev, S.M. Chudinov. // J. Low Temp. Phys. – 1972. – V.8. – № 5-6. – P. 369–420.
6. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Т. 2. Термоэлектрические преобразователи энергии. / Л.И. Анатычук – Киев, Черновцы: Ин-т термоэлектричества, 2003. – 376 с.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових наукових виданнях:

1. Rogacheva E.I. Plastic deformation instabilities in Bi crystals under microindentation / E.I. Rogacheva, **A.A. Yakovleva (A.A. Drozdova)**, S.G. Lyubchenko // Functional Materials.- 2005.- V.12, №3.- P.442-446.
2. **Яковлева Г.А. (Дроздова Г.А.)** Вплив сурми на мікротвердість вісмуту / **Г.А. Яковлева (Г.А. Дроздова)**, О.І. Рогачова // Вісник Львівського університету. Серія фізична.- 2006.- В.39.- С.288-293.
3. Rogacheva E.I. Thermoelectric properties of polycrystalline Bismuth-Antimony Solid Solutions / E.I. Rogacheva, **A.A. Drozdova** // J. Thermoelectricity.- 2006.- №2.- P.22-28.
4. Rogacheva E.I. Concentration Anomalies of Properties in Bi-Sb Semimetallic Solid Solutions / E.I. Rogacheva, **A.A. Yakovleva (A.A. Drozdova)**, V.I. Pinegin, M.S. Dresselhaus // J. Phys. Chem. Solids.- 2008.- V.69, №2-3.- P.580-584.
5. **Дроздова Г.А.** Вплив магнітного поля на ізотерми коефіцієнта термо-е.р.с твердих розчинів вісмут-сурьма / **Г.А. Дроздова**, Д.С. Орлова, О.І. Рогачова // Вісник Львівського університету. Серія фізична.- 2008.- В.42.- С.58-63.

6. **Дроздова А.А.** Влияние метода приготовления образцов на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов Bi-Sb / **А.А. Дроздова**, Ю.В. Меньшов, Т.И. Дробенюк, Е.И. Рогачева // Новые технологии.- 2008.- №2 (20).- С.100-105.

7. Rogacheva E.I. Magnetic field dependences of galvanomagnetic properties of polycrystalline Bi-Sb solid solutions / E.I. Rogacheva, **A.A. Drozdova**, I.I. Izhnin, M.S. Dresselhaus // Phys. Status Solidi (A).- 2009.- V.206, №2.- P.298-302.

8. Rogacheva E.I. Transition into a gapless state and concentration anomalies in the properties of Bi_{1-x}Sb_x solid solutions/ E.I. Rogacheva, **A.A. Drozdova**, O.N. Nashchekina, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus // Appl. Phys. Lett.- 2009.- V.94, №20.- P.202111.

9. Rogacheva E.I. Effect of magnetic field on galvanomagnetic properties of mica/Bi/EuS heterostructures / E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, **A.A. Drozdova** // Microelectronics Journal.- 2009.- V.40, №4-5.- P.821-823.

10. **Drozdova A.A.** Influence of specimen preparation technique on isotherms of properties in bismuth-antimony solid solutions / **A.A. Drozdova**, E.I. Rogacheva, M.V. Dobrotvorskaya, P.V. Mateichenko // J. Thermoelectricity.- 2009.- №2.- P.76-83.

Статті у збірниках наукових праць міжнародних конференцій:

11. Anomalies in the isotherms of the thermoelectric properties of Bi-Sb solid solutions / E.I. Rogacheva, **A.A. Drozdova**, M.S. Dresselhaus // Proc. of the XXV International Conference on Thermoelectrics, Wien, Austria, 2006. - P.107-110.

12. Effect of magnetic field on the isotherms of the hall coefficient and magnetoresistance in Bi-Sb solid solutions / **A.A. Drozdova**, E.I. Rogacheva // Proc. of the 3rd Int. Conf. on Physics of Electronic Materials, Kaluga, Russia, 2008.- P.146-148.

13. Acoustic properties of Bi-Sb solid solutions / A.S. Bulatov, A.V. Korniets, **A.A. Drozdova**, E.I. Rogacheva // Proc. of the 3rd International Conference on Physics of Electronic Materials, Kaluga, Russia, 2008.- P.9-10.

Тези доповідей у збірниках тез міжнародних конференцій:

14. Залежність мікротвердості вісмуту від величини навантаження на індентор / О.І. Рогачова, **Г.А. Яковлева (Г.А. Дроздова)**, С.Г. Любченко // Тези доповідей. Міжнародна науково-практична конференція «MicroCAD», Харків,- 2004.- С.311.

15. Вплив сурми на мікротвердість вісмуту / **Г.А. Яковлева (Г.А. Дроздова)**, О.І. Рогачова // Тези доповідей. Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, «Еврика-2004», Львів.- 2004.- С.88-89.

16. Study of crystal structure and microhardness of Bi-Sb solid solutions / **A.A. Yakovleva (A.A. Drozdova)**, V.I. Pinegin, E.I. Rogacheva // Abstr. International Conference «Crystal Materials'2005» (ICCM'2005).- Kharkov.- 2005.- P.74.

17. Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства твердых растворов висмут-сурьма / **А.А. Яковлева (А.А. Дроздова)**, Е.И. Рогачева // Тези доповідей. V Міжнародна школа-конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників».- Дрогобич.- 2005.- С.229.

18. Зависимости состав - свойство в твердых растворах Bi-Sb / Е.И. Рогачева, **А.А. Яковлева (А.А. Дроздова)**, В.И. Пинегин // Материалы конференции «Современное материаловедение: достижения и проблемы» *MMS-2005*.- Киев.- 2005.- С.47-48.

19. Concentration anomalies of properties in Bi-Sb semimetallic solid solutions / E.I. Rogacheva, **A.A. Yakovleva (A.A. Drozdova)**, V.I. Pinegin, M.S. Dresselhaus // Abstr. 2-nd International Symposium on Point Defect and Nonstoichiometry, 12-th Asia-Pacific Academy of Materials Topical Seminar.- Taiwan.- 2005.- P.7.

20. Зависимость подвижности носителей заряда от концентрации сурьмы в твердых растворах висмут-сурьма / **А.А. Дроздова**, Е.И. Рогачева // Матеріали 7-ої Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах».- Харків.- 2005.- С.106.

21. Anomalies in the isotherms of thermoelectric properties of Bi-Sb solid solutions / E.I. Rogacheva, **A.A. Drozdova**, M.S. Dresselhaus // Abstr. 25th International Conference on Thermoelectrics.- Wien, Austria.- 2006.- P.83.

22. Effect of magnetic field on the galvanomagnetic properties of polycrystalline Bi-Sb solid solutions / **A.A. Drozdova** and E.I. Rogacheva // Abstr. 3rd International Conference on Materials science and condensed matter physics.- Chisinau, Moldova.- 2006.- P.45.

23. Термоэлектрическая мощность твердых растворов висмут-сурьма / Д.С. Орлова, **А.А. Дроздова**, Е.И. Рогачева // Матеріали 8-ої Міжнародної міждисциплінарної науково-практичної школи-конференції «Сучасні проблеми науки та освіти», Алушта.- 2007.- С.87.

24. Вплив магнітного поля на ізотерми коефіцієнта термо-е.р.с. твердих розчинів вісмут-сурма / **Г.А. Дроздова**, Д.С. Орлова, Е.И. Рогачева // Тези доповідей. Міжнародна конференція студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2007», Львів.- 2007.- В36.

25. Изотермы коэффициента термо-э.д.с. в твердых растворах висмут-сурьма / **А.А. Дроздова**, Д.С. Орлова, Е.И. Рогачева // Тези доповідей. III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФП-3», Одеса.- 2007.- С.194.

26. Влияние метода приготовления образцов на термоэлектрические и механические свойства твердых растворов Bi-Sb / **А.А. Дроздова**, Ю.В. Меньшов, Е.И. Рогачева // Тези доповідей. Третя Міжнародна науково-практична конференція МЕТІТ-3, Кременчук.- 2008.- С.101-102.

27. Вплив магнітного поля на коефіцієнт Холла та магнітоопір кристалів Bi та твердих розчинів Bi-Sb / О.І. Кліменко, **Г.А. Дроздова**, О.І. Рогачова // Тези доповідей. XVI Міжнародна науково-практична конференція (“MicroCAD-2008”), Харків.- 2008.- С.309.

28. Effect of magnetic field on galvanomagnetic properties of mica/Bi/EuS heterostructures / E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, **A.A. Drozdova** // Abstracts. 15th International conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices, Natal, Brazil.- 2008.- P.139.

29. Transition into a gapless state and concentration anomalies in the properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ solid solutions / E.I. Rogacheva, **A.A. Drozdova**, O.N. Nashchekina, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // Abstracts. Thermoelectric Transport: Progress in first principles and other approaches and interplay with experiment, Lausanne, Switzerland, 2009.- P.14.

30. Thermoelectric properties of the polycrystalline Bi-Sb solid solutions / E.I. Rogacheva, **A.A. Drozdova**, M.S. Dresselhaus // Abstracts. 28th Int. Conf. on Thermoelectrics and 7 European Conf. on Thermoelectrics, Freiburg, Germany, 2009.- P.175.

Дроздова Г.А. Концентраційні фазові переходи в полікристалічних твердих розчинах Bi-Sb. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України. – м. Харків. – 2009.

В роботі проведено комплексне дослідження мікроструктури, кристалічної структури, механічних, акустичних, електрофізичних, гальваноманітних і термоелектричних властивостей полікристалів твердих розчинів Bi-Sb в залежності від вмісту (0 – 20 ат.% Sb), температури ($T = 77 - 300$ K), магнітного поля ($B = 0.01 - 1$ Тл), термічної обробки (часу відпалу) і технології виготовлення кристалів (литі або пресовані).

Одержано ряд нових цікавих ефектів: на ізотермах електропровідності, магнітоопору, коефіцієнта Холла, рухливості носіїв заряду, критичного магнітного поля, коефіцієнта Зеєбека, ТЕ потужності, мікротвердості, поздовжньої швидкості та лінійного коефіцієнта поглинання ультразвуку твердих розчинів Bi-Sb в інтервалах концентрацій 0.5 – 1.5, 2.5 – 3.5 і 6 – 8 ат.% Sb виявлено аномалії. Наявність аномалій пов’язується з критичними явищами, які супроводжують концентраційні ФП від розбавлених до концентрованих твердих розчинів, перехід у БЩС і перехід напівметал – напівпровідник, відповідно. Для твердих розчинів Bi-Sb із вмістом ~ 2.5 ат.% Sb визначено аномальне збільшення параметрів кристалічної ґратки, яке супроводжується зменшенням ширини дифракційних ліній; для сплавів із вмістом ~ 2.5 ат.% Sb на концентраційній залежності мікротвердості визначено ділянку сталості H та зміну характеру залежності H від величини навантаження на індентор. Це свідчить про те, що зміни в електронних властивостях для критичної області концентрацій супроводжуються аномаліями властивостей, які відповідають

гратковій підсистемі кристала, та підтверджують наявність ФП у БЦС. Припускається можливість процесів упорядкування атомів Sb при переході у БЦС.

Для полікристалічних твердих розчинів Bi–Sb в інтервалі концентрацій 0 - 15 ат.% Sb встановлено величину критичного магнітного поля B_C , що розділяє область слабких і сильних магнітних полів, що складає $\approx 0.1 - 0.2$ Тл за $T = 300$ К і ≈ 0.05 Тл за $T = 77$ К.

Одержано, що характер температурних залежностей гальваномагнітних і термоелектричних властивостей полікристалів Bi–Sb закономірно змінюється із збільшенням вмісту Sb, що свідчить про поступовий перехід сплавів від напівметалевої до напівпровідникової провідності.

Встановлено, що термічна обробка, технологія виготовлення зразків, температура і магнітне поле не впливають на факт наявності аномалій властивостей і положення критичних складів. Показано, що застосування тривалого відпалу дозволяє підвищити значення ТЕ потужності і ТЕ добротності, тобто змінення реальної структури полікристалів твердих розчинів Bi–Sb – один з можливих шляхів оптимізації їх термоелектричних властивостей.

Ключові слова: твердий розчин вісмут-сурма, полікристал, механічні властивості, акустичні властивості, електрофізичні властивості, гальваномагнітні властивості, термоелектричні властивості, перколяції, безщільний стан, перехід напівметал – напівпровідник.

Drozdova A.A. Concentration phase transitions in polycrystalline bismuth-antimony solid solutions. – Manuscript.

Dissertation for Ph.D. degree of physics and mathematics sciences by speciality 01.04.07 – solid state physics. – Institute of Electrophysics & Radiation technologies NAS of Ukraine. – Kharkov. – 2009.

A complex study of microstructure, crystal structure, mechanical, acoustic, electrophysical, galvanomagnetic and thermoelectric properties of Bi–Sb polycrystalline solid solutions as function of Sb content (0 – 20 at.% Sb), temperature ($T = 77 – 300$ K), magnetic field ($B = 0.01 – 1$ T), heat treatment (annealing time) and specimen preparation technique (by casting or by pressing) was carried out.

A number of new interesting effects were obtained: in the isotherms of electrical conductivity, magnetoresistance, Hall coefficient, charge carrier mobility, critical magnetic field, Seebeck coefficient, thermoelectric power factor, microhardness, longitudinal sound velocity and absorption coefficient of Bi–Sb solid solutions in the concentration ranges 0.5 – 1.5, 2.5 – 3.5 and 6 – 8 at.% Sb anomalies were revealed. The presence of anomalies is attributed to critical phenomena accompanying concentration phase transitions from diluted to concentrated solid solutions, transition to a gapless state and semimetal – semiconductor transition, respectively. In Bi–Sb solid solutions with ~ 2.5 at.% Sb an anomalous increase of unit-cell parameters accompanied by a decrease in the diffraction lines width was registered; in Bi–Sb alloys with ~ 2.5 at.% Sb in the dependence of microhardness on Sb content a distinct plateau and change in the character of H dependences on the load on indenter were observed. It follows from the obtained data that the change in the electronic properties in the critical concentration region is accompanied by anomalies in the properties related to the lattice subsystem of the crystal and confirms the presence of phase transition to a gapless state. The possibility of Sb atoms ordering during this transition is suggested.

For Bi–Sb polycrystalline solid solutions in the concentration range of 0 – 15 at.% Sb the critical magnetic field value B_C , separating regions of weak and strong magnetic fields, was obtained, at $T = 300$ K the value of B_C corresponded to ~ 0.1 – 0.2 T and at $T = 77$ K – to ~ 0.05 T.

It was established, that the behavior of temperature dependences of galvanomagnetic and thermoelectric properties regularly changed with increasing Sb concentration, which was connected with a gradual transition from a semimetallic to semiconducting conductivity.

It was established that the heat treatment, specimen preparation technique, temperature and magnetic field did not affect the presence of the concentration anomalies of properties and the positions of the critical compositions. It follows that the use of long annealing allowed to increase the value of TE power factor and figure of merit, that is, a change in actual structure of polycrystalline Bi–Sb solid solutions is one of possible ways for optimization of their thermoelectric properties.

Key words: bismuth-antimony solid solution, polycrystal, mechanical properties, acoustic properties, electrophysical properties, galvanomagnetic properties, thermoelectric properties, percolation, gapless state, semimetal – semiconductor transition.

Дроздова А.А. Концентрационные фазовые переходы в поликристаллических твердых растворах Bi-Sb. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. – Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины. – г. Харьков. – 2009.

В работе проведено комплексное исследование микроструктуры, кристаллической структуры, механических, акустических, электрофизических, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств поликристаллических твердых растворов Bi-Sb в зависимости от состава (0 – 20 ат.% Sb), температуры ($T = 77 - 300$ К), магнитного поля ($B = 0.01 - 1$ Тл), термической обработки (время отжига) и технологии приготовления кристаллов (литые или прессованные кристаллы).

Для поликристаллических твердых растворов Bi-Sb на изотермах электропроводности, магнетосопротивления, коэффициента Холла, подвижности носителей заряда, критического магнитного поля, коэффициента Зеебека, ТЭ мощности, а также микротвердости, продольной скорости и линейного коэффициента поглощения ультразвука в интервалах концентраций 0.5–1.5, 2.5 – 3.5 и 6 – 8 ат.% Sb установлено присутствие аномалий, наличие которых связывается с критическими явлениями, сопровождающими концентрационные ФП от разбавленных к концентрированным твердым растворам, переход в БЩС и переход полуметалл – полупроводник, соответственно. Для сплавов при содержании ~ 2.5 ат.% Sb обнаружено аномальное увеличение параметров кристаллической решетки, сопровождаемое уменьшением ширины дифракционных линий, а также изменение характера зависимости микротвердости от состава и от величины загрузки на индентор. Из полученных результатов следует, что изменение электронных свойств в критическом интервале концентраций сопровождается аномалиями свойств, определяемых решеточной подсистемой кристалла и подтверждает наличие ФП в БЩС. Высказано предположение о возможных процессах упорядочения атомов примеси сурьмы при фазовом переходе в БЩС.

Для поликристаллов Bi-Sb в интервале концентраций 0 – 15 ат.% Sb установлено величину критического магнитного поля B_C , разделяющего области слабых и сильных магнитных полей. При $T = 300$ К величина B_C составляет $\approx 0.1 - 0.2$ Тл, а при $T = 77$ К – ≈ 0.05 Тл.

Показано, что характер температурных зависимостей гальваномагнитных и ТЭ свойств закономерно меняется при увеличении концентрации Sb в результате постепенного перехода от полуметаллической к полупроводниковой проводимости.

Установлено, что технология приготовления образцов, термическая обработка, температура и магнитное поле не влияют на факт наличия концентрационных аномалий свойств и положение критических точек. Показано, что применение длительного отжига позволяет повысить значения

ТЭ мощности и ТЭ добротности, то есть изменение реальной структуры поликристаллических образцов твердых растворов Bi–Sb – один из возможных путей оптимизации их ТЭ свойств.

Ключевые слова: твердый раствор висмут-сурьма, поликристалл, механические свойства, акустические свойства, электрофизические свойства, гальваномагнитные свойства, термоэлектрические свойства, перколяция, бесщелевое состояние, переход полуметалл – полупроводник.